

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(5)

(11)Publication number : 2004-273168

(43)Date of publication of application : 30.09.2004

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2003-059090

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 05.03.2003

(72)Inventor : NAKAGAWA HIROE
ONDA TOSHIYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte battery excellent in high rate discharge performance while assuring high security obtained by using a normal temperature molten salt for a nonaqueous electrolyte, having a high operating voltage and excellent in preservation performance.

SOLUTION: In the battery using the nonaqueous electrolyte mainly composed of the molten salt containing lithium salt and having a positive and a negative electrodes, an oxide burned body which has a layered α -NaFeO₂ type crystal structure and is expressed in a formula $\text{Li}_a\text{MnbNicCodo}_2$ (wherein $0 < a < 1.3$, $|b-c| < 0.03$, $0 < d < 1$, and $b+c+d=1$) is mainly used for a positive active material constituting the positive electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-273168

(P2004-273168A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO1M 10/40	HO1M 10/40	A 5H029
HO1M 4/02	HO1M 4/02	C 5H050
HO1M 4/58	HO1M 4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-59090 (P2003-59090)	(71) 出願人	000006688
(22) 出願日	平成15年3月5日 (2003.3.5)		株式会社ユアサコーポレーション
			大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
		(72) 発明者	中川 裕江
			大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
			株式会社ユアサコーポレーション内
		(72) 発明者	温田 敏之
			大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
			株式会社ユアサコーポレーション内
		Fターム(参考)	5H029 AJ02 AJ04 AJ05 AJ12 AK03
			AL03 AM09 BJ04 CJ02 DJ16
			DJ17 HJ02 HJ13 HJ18
			5H050 AA06 AA07 AA09 AA15 BA17
			CA08 CA09 CB03 FA17 FA19
			GA02 HA02 HA13 HA18

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 常温熔融塩を非水電解質に用いることで得られる高い安全性を確保しながらも、高率放電性能に優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。また、高作動電圧を有し保存性能に優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウム塩を含有した常温熔融塩を主構成成分とする非水電解質を用い、正極及び負極を具備した非水電解質電池において、前記正極を構成する正極活物質に、層状の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、 $\text{Li}_a\text{MnbNiccO}_d\text{O}_2$ (但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $|b - c| < 0.03$ 、 $0 < d < 1$ 、 $b + c + d = 1$) で示される酸化物焼成体を主として用いたことを特徴とする非水電解質電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩を含有し、且つ、常温熔融塩を主構成成分とする非水電解質を用い、正極及び負極を具備した非水電解質電池において、前記正極を構成する正極活物質に、層状の α - NaFeO_2 型結晶構造を有し、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ (但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $b + c + d = 1$) で示される酸化物焼成体を主として用いたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】

前記正極を構成する正極活物質に、層状の α - NaFeO_2 型結晶構造を有し、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ (但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $|b - c| < 0.03$ 、 $b + c + d = 1$) で示される酸化物焼成体を主として用いたことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 3】

前記非水電解質電池は、正極の作動電位領域が 4.5 V (v. s. Li/Li^+) 以上に及んで用いられることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は非水電解質電池に関し、さらに詳しくは、常温熔融塩を電解質に含有する非水電解質電池に用いる正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、高性能化、小型化が進む電子機器用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源などとして、高エネルギー密度が得られる種々の非水電解質を用いた非水電解質電池が注目されている。

【0003】

現在、一般に市販されているリチウムイオン電池は、正極にリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を用い、非水電解質として例えばエチレンカーボネートやジエチルカーボネート等の常温で液体の有機溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液が用いられている。

【0004】

一方、常温熔融塩を非水電解質として用いたリチウムイオン電池がある。例えば、特許文献 1 には、イミダゾリウムカチオン等の四級アンモニウム有機物カチオンとリチウムカチオンとを含有した常温熔融塩を非水電解質に用い、負極に、リチウムチタン酸化物のように作動電位が金属リチウムの電位に対して 1 V よりも貴となる負極活物質を用い、正極に、スピネル型リチウムニッケルマンガン酸化物のように作動電位が金属リチウムの電位に対して 4.5 V よりも貴となる正極活物質を用いた電池が提案されている。この技術によれば、電解質が難燃性

であるため特に高度な安全性を要求される用途に適した電池が得られる。

【0005】

しかしながら、非水電解質に常温熔融塩を用いた場合、一般の非水電解液を用いた場合に比べ、高率放電時の放電容量が低いといった問題点があった。

【0006】

なお、エネルギー密度に優れた電池を得るためには、4 V 級の作動電位を有する正極活物質を組み合わせることが望ましく、4 V 級の作動電位を有する正極活物質として LiCoO_2 等で表されるリチウムコバルト複合酸化物は広く用いられているが、特定の作動電位を超えて充電すると、結晶が不安定となり、急激なサイクル容量劣化や保存性能の大幅な低下を引き起こすといった問題点があった。また、 LiMn_2O_4 等で表されるスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物は、安価で、安全性にも優れた正極活物質であるが、リチウムコバルト複合酸化物に比べて重量当たりのエネルギー密度が 70% 程度にとどまり、サイクル性能や高率放電性能も充分ではなく、一部で実用化はされているものの、広く使用されるには至っていない。近年、層状の α - NaFeO_2 型結晶構造を有し、 $\text{LiMn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ 組成 ($a + b + c = 1$) 組成で表される材料を正極活物質として用いることが特許文献 2 等に提案されている。

【0007】

【特許文献 1】

特開 2002-110225 号

【特許文献 2】

特開 2003-007298 号

【非特許文献 1】

熔融塩・熱技術研究会編「熔融塩・熱技術の基礎」アグネ技術センター出版、1993 年、313 p (ISBN 4-900041-24-6)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、常温熔融塩を非水電解質に用いることで得られる高い安全性を確保しながらも、高率放電性能に優れた非水電解質電池を提供することを目的とする。また、高作動電圧を有し保存性能に優れた非水電解質電池を提供することを、一の目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討したところ、特定の結晶構造を有し、且つ、その構成元素の組成比を特定のものとした材料を正極活物質に用いた場合、驚くべきことに、従来の非水電解液に代えて常温熔融塩型非水電解質を用いても、良好な高率放電性能が得られることを見いだした。本発明の構成は次の通りである。但し、作用機構については推定を含んでおり、その

3

作用機構の成否は、本発明を制限するものではない。

【0010】

本発明は、リチウム塩を含有した常温熔融塩を主構成成分とする非水電解質を用い、正極及び負極を具備した非水電解質電池において、前記正極を構成する正極活物質に、層状の α - NaFeO_2 型結晶構造を有し、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ （但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $b + c + d = 1$ ）で示される酸化物焼成体を主として用いたことを特徴とする非水電解質電池である。

【0011】

このような構成によれば、実に驚くべきことに、常温熔融塩を用いた非水電解質電池においてみられていた高率放電時の容量低下が、顕著に改善される。

【0012】

また、本発明は、前記正極を構成する正極活物質に、層状の α - NaFeO_2 型結晶構造を有し、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ （但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $|b - c| < 0.03$ 、 $b + c + d = 1$ ）で示される酸化物焼成体を主として用いたことを特徴とする非水電解質電池である。

【0013】

このような構成によれば、特に高率放電性能が高く、なおかつ放電容量が高い非水電解質電池を提供できる。

【0014】

また、本発明の非水電解質電池は、正極の作動電位領域が 4.5V （v. s. Li/Li^+ ）以上に及んで用いられることを特徴としている。

【0015】

このような構成によれば、正極を構成する正極活物質に、層状の α - NaFeO_2 型結晶構造を有し、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ （但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $0 < d < 1$ 、 $b + c + d = 1$ ）で示される酸化物焼成体を主として用い、且つ、正極の作動電位領域が 4.5V （v. s. Li/Li^+ ）以上に及んで用いることにより、 4.5V （v. s. Li/Li^+ ）未満の正極作動電位領域において用いた場合に比べ、電池容量が増大するのみならず、良好な高率放電性能が維持される。しかも、 LiCoO_2 を正極に用いた場合に比べ、高い電池電圧を具備しながらも良好な保存性能を兼ね備えた非水電解質電池とすることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの記述により限定されるものではない。

【0017】

まず、本発明の非水電解質電池に用いる常温熔融塩について詳述する。

【0018】

本願明細書において、常温熔融塩とは、常温において少なくとも一部が液状を呈する塩をいう。常温とは、電池

4

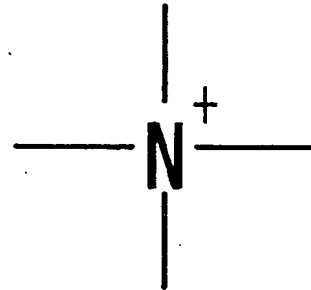
が通常作動すると想定される温度範囲であり、上限が 100°C 程度、場合によっては 60°C 程度であり、下限が -50°C 程度、場合によっては -20°C 程度である。一方、非特許文献1に記載されているような、各種電析などに用いられる Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 などの無機系熔融塩は、融点が 300°C 以上のものが大半であり、通常電池が作動すると想定される温度範囲内で液状を呈するものではなく、本発明における常温熔融塩には含まれない。

10 【0019】

前記常温熔融塩としては、上記特許文献1に示したものと同様のものを用いることができる。即ち、（化学式1）で示される骨格を有する四級アンモニウム有機物カチオンと、非金属元素のみからなるアニオンとで形成された常温熔融塩を含有するものを用いることが好ましい。

【0020】

【化1】



20

【0021】

常温熔融塩をこのように選択することにより、常温熔融塩の、常温で液状でありながら揮発性がほとんどなく、かつ、難燃性もしくは不燃性を有する特性を確実に備えたものとなる。従って、そのような非水電解質を備えた電池は、過充電、過放電やショートなどのアブユース時における安全性および高温環境下における安全性に優れたものとなる。

【0022】

しかも、常温熔融塩が、非金属元素のみからなるアニオンを用いて形成されており、ハロゲン化アルミニウムイオンを含んでいないので、電池性能の劣化や取り扱いの困難さは生じない。

【0023】

（化学式1）で示される骨格を有する「四級アンモニウム有機物カチオン」としては、ジアルキルイミダゾリウムイオン、トリアルキルイミダゾリウムイオンなどのイミダゾリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、ピランゾリウムイオン、ピロリウムイオン、ピロリニウムイオン、ピロリジニウムイオン、ピペリジニウムイオンなどが挙げられる。

50 【0024】

なお、テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、トリメチルエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、トリメチルヘキシルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】

前記「非金属元素のみからなるアニオン」とは、例えばハロゲン化アルミニウムイオンのように金属元素を含むアニオンではないものをいう。四級アンモニウム有機物カチオンと非金属元素のみからなるアニオンとが常温溶融塩を形成する組み合わせとしては、具体的には、次の

(1)～(4)に示すような組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(1) N-ブチルピリジニウムカチオンとテトラフルオロホウ酸アニオン (BF_4^-)、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン (CF_3SO_3^-) などとの組み合わせ。

(2) トリメチルヘキシルアンモニウムカチオンとトリフルオロメタンスルフォニルアミドアニオン ($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$)、ビスペンタフルオロエタンスルフォニルアミドアニオン ($\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$) など

との組み合わせ。

(3) 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンとテトラフルオロホウ酸アニオン (BF_4^-)、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン (CF_3SO_3^-)、トリフルオロメタンスルフォニルアミドアニオン ($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$)、ビスペンタフルオロエタンスルフォニルアミドアニオン ($\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$) などとの組み合わせ。

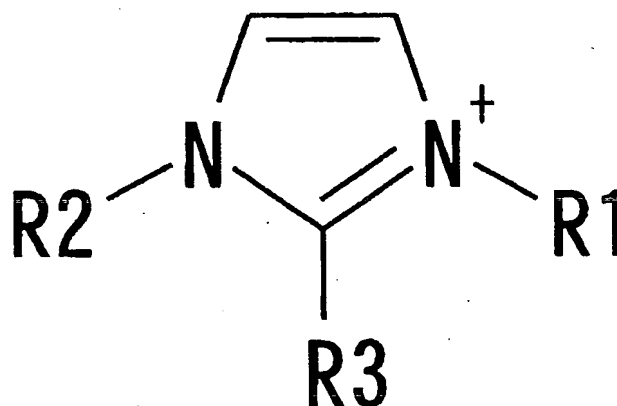
(4) 1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムカチオンとテトラフルオロホウ酸アニオン (BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸アニオン (PF_6^-) などとの組み合わせ。

【0026】

また、前記(化学式1)で示される骨格を有する四級アンモニウム有機物カチオンのなかでも、(化学式2)で示される骨格を有するイミダゾリウムカチオン、または、(化学式3)で示される骨格を有するピリジニウムカチオンのうち、少なくとも一方を有する常温溶融塩を含有するものであることが好ましい。

【0027】

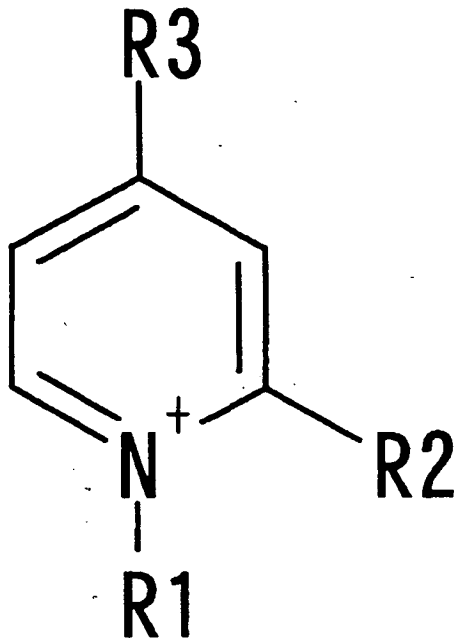
【化2】



(但し、化学式2において、R1とR2とは独立で、それぞれ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $n=1\sim6$ であり、R3はH又は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $n=1\sim6$ である)

【0028】

【化3】



(但し、化学式3において、R1は C_nH_{2n+1} 、 $n=1\sim6$ であり、R2とR3とは独立で、それぞれH又は C_nH_{2n+1} 、 $n=1\sim6$ である)

【0029】

四級アンモニウム有機物カチオンをこのように選択することにより、非水電解質中のリチウムイオンの移動度を十分に得ることができるだけでなく、過充電、過放電やショートなどのアブユース時や高温環境下における安全性を十分に得ることができ、上記作用を効果的に得ることが可能となる。

【0030】

前記イミダゾリウムカチオンとしては、例えば、ジアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1、3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオンなどが、トリアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1、2、3-トリメチルイミダゾリウムイオン、1、2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1、2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2、3-ジメチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

また前記アルキルピリジニウムイオンとしては、N-メチルピリジニウムイオン、N-エチルピリジニウムイオン、N-プロピルピリジニウムイオン、N-ブチルピリジニウムイオン1-エチル-2-メチルピリジニウム、1-ブチル-4-メチルピリジニウム、1-ブチル-2、4-ジメチルピリジニウムなどが挙げられるが、こ

れらに限定されるものではない。

【0032】

また、本発明に用いる常温溶融塩は、それぞれ1個もしくは2個以上のカチオンとアニオンが、適当なスペーサーを介して化学的に結合した状態で塩を形成していてもよく、多価アニオンが、複数の同一または異なる1価または多価カチオンと塩を形成していてもよい。

【0033】

なお、これらの常温溶融塩は、単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0034】

次に、本発明の非水電解質電池に用いる正極活物質について、詳述する。

【0035】

正極活物質に用いる、層状の $\alpha-NaFeO_2$ 型結晶構造を有し、化学組成式 $Li_aMn_bNi_cCo_dO_2$ (但し、 $0 < a < 1$ 、 3 、 $0 < d < 1$ 、 $b+c+d=1$)で示される酸化物焼成体は、従来の $LiCoO_2$ 結晶構造において、 $\alpha-NaFeO_2$ 構造の6bサイトを占有するCo部位をある特定の組成に規定される量のMn及びNi元素で置換した構造である。これにより、置換を行っていない $LiCoO_2$ に比べて、高率放電性能が著しく向上し、なおかつ高温充電時におけるLiイオンの過度の引き抜きが抑制される。

【0036】

このような作用が発現する機構については、必ずしも明らかではないが、以下のような仮説が可能である。Mn及びNi元素が $LiCoO_2$ 結晶構造全体に何らかの影響を及ぼし、Liの拡散を促進している可能性が考えられる。また、Mn及びNi元素が $LiCoO_2$ 結晶構造全体を安定化させている可能性が考えられる。あるいは、Mn及びNi元素が $LiCoO_2$ の結晶表面に局部的に何らかの作用を及ぼしている可能性が考えられる。あるいは、活物質の合成時、焼成過程で生じるLiとCoとの固相反応に対してMn及びNi元素が何らかの影響を及ぼし、最適な粒子形態を発現させている可能性が考えられる。

【0037】

上記効果が好適に得られるためには、MnとNiの構成比が重要である。即ち、本発明はMnとNiの元素比として $|b-c|$ の値(bの値とcの値との差の絶対値)を0.03未満とすることで、上記効果が顕著に発揮される。即ち、高率放電性能が高く、なおかつ放電容量が高い正極活物質となる。

【0038】

また、上記組成式において、Coの比率については、 $0 < d < 1$ であればよい。 $d < 1$ とすることにより、高率放電性能を向上させ、高温充電時におけるLiイオンの過度の引き抜きを抑制する効果がある。また、 $0 < d$ とすることにより、やはり高率放電性能を向上させ、高温

充電時におけるLiイオンの過度の引き抜きを抑制する効果がある。dの範囲は、より好ましくは $0.5 \leq d \leq 0.8$ であり、さらに好ましくは $0.6 \leq d \leq 0.7$ である。

【0039】

また、上記組成式において、Li量を表すaの値は、1.3以下の正の数であれば本発明の性能が発現する。aが1.3を上回ると、過剰のLiが活物質表面で炭酸塩などのLi化合物を形成し、電極作製時のみならず、電池性能、特に充放電サイクル性能に悪影響を及ぼすので好ましくない。

【0040】

また、本発明電池に係る酸化物焼成体は、6bサイトを占める遷移金属の一部が異種元素Mで置換されているもよい。このとき、化学組成式は $Li_a Mn_b Ni_c Co_d MeO_2$ (但し、 $0 < a < 1.3$ 、 $0 < d + e < 1$ 、 $e < 0.1$ 、 $b + c + d + e = 1$)と表される。ここで、MはMn、Ni、Co、Li及びOを除く1~16族の1種以上の元素で、Mn、Ni、Coと交換しうる元素が好ましい。そのような元素としては、例えば、Be、B、V、C、Si、P、Sc、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Pb、Bi、Co、Fe、Cr、Ni、Ti、Zr、Nb、Y、Al、Na、K、Mg、Ca、Cs、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。なかでも、Al、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、In、Sn、Ybのいずれかをを用いると、さらに好ましい。

次に、本発明の非水電解質電池を構成するその他の要素について詳述する。

【0041】

本発明の非水電解質を構成するリチウム塩としては、一般に非水電解質電池に使用される広電位領域において安定であるリチウム塩が使用できる。例えば、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0042】

非水電解質中のリチウム塩の含有量は、 $0.1 \sim 3 mol/l$ の範囲であることが望ましい。リチウム塩の含有量が $0.1 mol/l$ 未満になると、電解質抵抗が大きすぎ、電池の充放電効率が低下する。逆にリチウム塩の含有量が $3 mol/l$ を越えると、非水電解質の融点が上昇し、常温で液状を保つのが困難となる。さらにいう

ならば、非水電解質の還元電位が卑にシフトすることによる還元側の電位安定性の向上や、融点が消滅することによる低温下におけるリチウムイオンの移動度の確保が期待できることから、非水電解質中のリチウム塩の含有量は、 $0.5 \sim 2 mol/l$ の範囲であることが望ましい。

【0043】

本発明における非水電解質は、リチウム塩と常温溶融塩の他、高分子を複合化させることにより、前記非水電解質をゲル状に固体化して使用してもよい。ここで、前記高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデン、各種アクリル系モノマー、メタクリル系モノマー、アクリルアミド系モノマー、アリル系モノマー、スチレン系モノマーの重合体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0044】

本発明における非水電解質は、リチウム塩と常温溶融塩の他、常温で液状である有機溶媒を添加して使用してもよい。ここで、前記有機溶媒としては、一般に非水電解質電池用電解液に使用される有機溶媒が使用できる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ただし、これらの有機溶媒は前述したとおり引火性があるため、添加量が多すぎると非水電解質が引火性を帯び、十分な安全性が得られなくなる可能性があり、好ましくない。また、一般に非水電解質電池用電解液に添加される難燃性溶媒である、リン酸エステルを使用することもできる。例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ(トリフルオロメチル)、リン酸トリ(トリフルオロエチル)、リン酸トリ(トリパーフルオロエチル)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0045】

本発明の非水電解質電池に用いる負極材料の作動電位は、金属リチウムの電位に対して1Vよりも貴となるものを選択することが好ましい。このことにより、一般的な非水電解質電池用電解液に比較して還元電位が貴であるイミダゾリウムイオンやピリジニウムイオンを含有する非水電解質を用いた場合でも、サイクル性能や充放電効率性能に優れた非水電解質電池を得ることが可能とな

る。作動電位が、金属リチウムの電位に対して1Vよりも貴である負極活物質としては、 WO_2 、 MoO_2 、 TiS_2 、 $\text{Li}_{4/3}\text{TiS}/_3\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{LyO}_4$ (Lは1種以上のTi及びOを除く2~16族の元素である。また、 $4/3 \leq x \leq 7/3$ であり、 $0 \leq y \leq 5/3$ である) などが挙げられるが、特に $\text{Li}_{4/3}\text{TiS}/_3\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{LyO}_4$ で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0046】

前記 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{LyO}_4$ で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体として、 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{LyO}_4$ (Lは1種以上のTi及びOを除く2~16族の元素、 $4/3 \leq x \leq 7/3$ 、 $0 \leq y \leq 5/3$) で表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を用いてもよい。

【0047】

ここで、置換元素Lとしては、Be、B、C、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Au、Hg、Pbなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0048】

本発明における非水電解質電池を製造する方法や手段については、特に限定されるものではないが、例えば、正極、負極、セパレータから構成される発電要素を、外装材からなる電池用パッケージの内に入れ、次いで電池用パッケージの内に非水電解質を注液し、最終的に封止して得る方法を用いてもよく、また、例えばコイン型電池のように、正極、負極、セパレータを、正極収納部、負極収納部、セパレータ収納部を有する電池用パッケージの各収納部にそれぞれ独立して収納し、次いで外装材からなる電池用パッケージ内に非水電解質を注液し、最終的に封止して得る方法を用いても良い。

【0049】

前記正極および負極は、主要構成成分である前記活物質の他に、導電剤および結着剤を構成成分として作製されることが好ましい。

【0050】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等)、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等)粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混

合物として含ませることができる。

【0051】

これらの中で、導電剤としては、導電性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1~50重量%が好ましく、特に2重量%~30重量%が好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【0052】

結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレンジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマー、カルボキシメチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する結着剤をリチウム電池に用いる場合には、例えばメチル化するなどしてその官能基を失活させておくことが望ましい。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。

【0053】

正極活物質または負極活物質、導電剤および結着剤をトルエン等の有機溶剤あるいは水を添加して混練し、電極形状に成形して乾燥することによって、それぞれ正極および負極を好適に作製できる。

【0054】

なお、正極が正極用集電体に密着し、負極が負極用集電体に密着するように構成されるのが好ましく、例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性および耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

【0055】

集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体等が用いられる。厚さの限定は特にないが、1~500μm

のものが用いられる。これらの集電体の中で、正極用集電体としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極用集電体としては、還元場において安定であり、且つ導電性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、およびそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが $0.2 \mu\text{mRa}$ 以上の箔であることが好ましく、これにより正極および負極と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。

【0056】

【実施例】

【実施例1】

本発明における非水電解質電池の断面図を図1に示す。本発明における非水電解質電池は、正極1、負極2、およびセパレータ3からなる極群4と、非水電解質と、金属樹脂複合フィルム5から構成されている。正極1は、正極合剤11が正極集電体12上に塗布されてなる。また、負極2は、負極合剤21が負極集電体22上に塗布されてなる。非水電解質は極群4に含浸されている。金属樹脂複合フィルム5は、極群4を覆い、その四方を熱溶着により封止されている。

【0057】

次に、上記構成の非水電解質電池の製造方法を説明する。

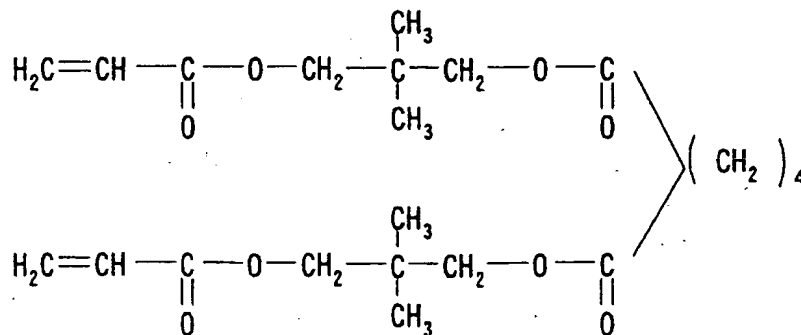
【0058】

層状の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、 $\text{LiMnO}_{1.67}\text{NiO}_{1.67}\text{CoO}_{0.667}\text{O}_2$ 組成で表される酸化物焼成体を正極活物質として用いた。

【0059】

30

* 【化4】



【0063】

極群4は、正極合剤11と負極合剤21とを対向させ、その間にセパレータ3を配し、正極1、セパレータ3、負極2の順に積層することにより、構成した。

【0064】

非水電解質は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン (EMI^+) とテトラフルオロホウ酸イオン (B

50

*前記正極活物質に、導電剤としてのアセチレンブラックを混合し、さらに結着剤としてのポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物をアルミ箔からなる正極集電体12の片面に塗布した後、乾燥し、正極合剤11の厚さが 0.1mm となるようにプレスした。以上の工程により正極1を得た。

【0060】

負極材料としての $\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ と、導電剤としてのケッチェンブラックを混合し、さらに結着剤としてのポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物を銅箔からなる負極集電体22の片面に塗布した後、乾燥し、負極合剤21厚さが 0.1mm となるようにプレスした。以上の工程により負極2を得た。

【0061】

セパレータ3は、次のようにして得た。まず、(化学式4)で示される構造を持つ2官能アクリレートモノマーを3重量パーセント溶解するエタノール溶液を作製し、多孔性基材であるポリエチレン微孔膜(平均孔径 $0.1 \mu\text{m}$ 、開孔率 50% 、厚さ $23 \mu\text{m}$ 、重量 $12.52 \text{g}/\text{m}^2$ 、透気度 $89 \text{秒}/100 \text{ml}$)に塗布した後、電子線照射によりモノマーを架橋させて有機ポリマー層を形成し、温度 60°C で5分間乾燥させた。以上の工程により、セパレータ3を得た。なお、得られたセパレータ3は、厚さ $24 \mu\text{m}$ 、重量 $13.04 \text{g}/\text{m}^2$ 、透気度 $103 \text{秒}/100 \text{ml}$ であり、有機ポリマー層の重量は、多孔性材料の重量に対して約4重量%、架橋体層の厚さは約 $1 \mu\text{m}$ で、多孔性基材の孔がほぼそのまま維持されているものであった。

【0062】

* 【化4】

F_4^-) からなる常温溶融塩 ($\text{EMI} \text{BF}_4$) に、1モルの LiBF_4 を溶解させることにより得た。

【0065】

次に、非水電解質中に極群4を浸漬させることにより、極群4に非水電解質を含浸させた。さらに、金属樹脂複合フィルム5で極群4を覆い、その四方を熱溶着により封止した。

【0066】

以上の製法により得られた非水電解質電池を本発明電池 1 とする。

【0067】

(実施例 2)

非水電解液として、N-ブチルピリジニウムイオン (BPy⁺) と BF₄⁻ からなる常温熔融塩 (BPyBF₄) に、1 モルの LiBF₄ を溶解したものをを用いた以外、実施例 1 と同一の原料および製法により非水電解質電池を得た。これを本発明電池 2 とする。

【0068】

(比較例 1)

非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 1 : 1 で混合した混合溶媒 1 リットルに、1 モルの LiBF₄ を溶解したものをを用いた以外、実施例 1 と同一の原料および製法により非水電解質電池を得た。これを比較電池 1 とする。

【0069】

(比較例 2)

層状の α -NaFeO₂ 型結晶構造を有し、LiMnO₂・sNiO₂・sO₂ 組成で表される酸化物焼成体を正

極活物質として用いたことを除いては、実施例 1 と同一の原料および製法により非水電解質電池を得た。これを比較電池 2 とする。

【0070】

(比較例 3)

正極活物質として、LiCoO₂ を用いたことを除いては、実施例 1 と同一の原料および製法により非水電解質電池を得た。これを比較電池 3 とする。

【0071】

(比較例 4)

非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 1 : 1 で混合した混合溶媒 1 リットルに、1 モルの LiBF₄ を溶解したものをを用い、正極活物質として、LiCoO₂ を用いたことを除いては、実施例 1 と同一の原料および製法により非水電解質電池を得た。これを比較電池 4 とする。

【0072】

本発明電池 1、2 及び比較電池 1 ~ 4 に用いた非水電解質と正極活物質の組み合わせを整理して表 1 に示す。

【0073】

【表 1】

電池名	非水電解質の種類	正極活性物質の種類	充放電終止電圧	初期放電容量 (mAh)	高率放電性能 (%)	自己放電率 (%)	電池厚さ変化率 (%)
本発明電池 1	EMIBF ₄ - LiBF ₄	LiMn _{0.167} Ni _{0.167} Co _{0.667} O ₂	2.7V - 1.2V 3.1V - 1.5V	9.7 11.7	64 64	13.8 17.7	15 17
本発明電池 2	BPyBF ₄ - LiBF ₄	LiMn _{0.167} Ni _{0.167} Co _{0.667} O ₂	2.7V - 1.2V 3.1V - 1.5V	9.6 11.5	63 63	13.9 18.2	16 18
比較電池 1	EC/DEC - LiBF ₄	LiMn _{0.167} Ni _{0.167} Co _{0.667} O ₂	2.7V - 1.2V 3.1V - 1.5V	9.8 11.9	85 84	13.6 17.4	220 350
比較電池 2	EMIBF ₄ - LiBF ₄	LiMn _{0.6} Ni _{0.5} O ₂	2.7V - 1.2V 3.1V - 1.5V	9.5 11.0	44 42	15.7 20.5	16 20
比較電池 3	EMIBF ₄ - LiBF ₄	LiCoO ₂	2.7V - 1.2V 3.1V - 1.5V	9.8 12.0	59 57	12.5 48.8	18 25
比較電池 4	EC/DEC - LiBF ₄	LiCoO ₂	2.7V - 1.2V 3.1V - 1.5V	9.8 12.0	85 81	62.5 72.8	220 300

【0074】

(初期放電容量試験)

本発明電池 1, 2 および比較電池 1 ~ 4 について、初期 50

放電容量試験を行った。試験温度は20℃とした。充電は、電流1mAで、定電流充電とした。放電は、電流1mAで、定電流放電とした。充放電の終止電圧は、充電

終止電圧：2.7V；放電終止電圧：1.2V（A）、又は、充電終止電圧：3.1V；放電終止電圧：1.5V（B）とした。充放電の終止電圧について、表1中にA、Bの符号で示した。得られた電池容量を、初期放電容量とした。なお、本発明電池1、2および比較電池1～4の設計容量は、全て同一である。

【0075】

ここで、充放電の終止電圧について、充電終止電圧：2.7V；放電終止電圧：1.2Vとした（A）の条件においては、正極電位は2.7V-4.2V（v. s. Li/Li⁺）間で推移し、負極電位は1.5V（v. s. Li/Li⁺）付近で推移する。一方、充電終止電圧：3.1V；放電終止電圧：1.5Vとした（B）の条件においては、正極電位は3.0V-4.6V（v. s. Li/Li⁺）間で推移し、負極電位は1.5V（v. s. Li/Li⁺）付近で推移する。

【0076】

（高率放電試験）

本発明電池1、2および比較電池1～4について、高率放電試験を行った。試験温度は20℃とした。充電は、*20

*電流1mAで、定電流充電とした。放電は、電流5mAで、定電流放電とした。充放電の終止電圧については、それぞれの電池について行った前記初期放電容量試験で採用した充放電の終止電圧と同一とした。得られた電池容量を、同一電池の同一条件における前記初期放電容量の値で除した百分率を高率放電性能（%）とした。

【0077】

（高温保存試験）

本発明電池1、2および比較電池1～4について、高温保存試験を行った。前述の初期放電容量試験と同様の条件で、初期容量の確認を行った電池を、前述した条件で充電後、100℃で3時間保存後室温で21時間保存する高温保存サイクルを30日間繰り返し、前述した条件で保存後の放電容量を測定し、自己放電率を求めると共に、電池厚さの変化を測定した。なお、自己放電率および電池厚さ変化率は（式1）および（式2）により算出した。

【0078】

【式1】

$$(\text{自己放電率}) = \left[1 - \frac{(\text{高温保存後の放電容量})}{(\text{高温保存前の放電容量})} \right] \times 100$$

【0079】

【式2】

$$(\text{電池厚さ変化}) = \frac{(\text{高温保存後の電池厚さ})}{(\text{高温保存前の電池厚さ})} \times 100$$

【0080】

以上の結果を表1にまとめて示す。

【0081】

表1から、初期放電容量については、本発明電池1、2および比較電池1～4のいずれの電池も、設計容量のほぼ100%が得られ、充放電効率もほぼ100%が得られていることがわかる。

【0082】

次に、高率放電試験の結果について検討する。まず、非水電解質としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒にLiBF₄を溶解した電解液を用いた系において、正極活物質に本発明に係る酸化物焼成体を用いた比較電池1と、正極活物質に従来のLiCoO₂（組成式Li_aMn_bNi_cCo_dO₂においてb+c+d=1、d=1としたものに相当）を用いた比較電

池4とを比べると、両者の高率放電性能は同等である。このことから、本発明に係る酸化物焼成体も、従来のLiCoO₂も、正極活物質としては本質的に高率放電性能において同等の性能を有していることがわかる。

【0083】

次に、それぞれの正極活物質を用いた場合において、非水電解質を本発明のものとしたときの高率放電性能を検討する。まず、正極活物質に従来のLiCoO₂を用いた系においては、非水電解質としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒にLiBF₄を溶解した電解液を用いた比較電池4の高率放電性能に比べ、非水電解質として常温溶融塩型非水電解質を用いた比較電池3の高率放電性能は、57～59%と低い値になっている。ところが、正極に本発明に係る酸化物焼成体を用いた系においては、非水電解質としてエチレンカ

ーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に LiBF_4 を溶解した電解液を用いた比較電池 1 の高率放電性能に比べ、非水電解質として常温熔融塩型非水電解質を用いた本発明電池 1 の高率放電性能は、実に驚くべきことに、64%という高い値が得られている。

【0084】

以上の結果から、常温熔融塩型非水電解質を用いた場合の高率放電性能は、ひとり正極活物質自体が有する性能の差に依存するのではなく、常温熔融塩型非水電解質との組み合わせにおいて顕著な効果が発揮されるものであることがわかる。

【0085】

また、常温熔融塩の種類を異なるものとした本発明電池 2 においても、本発明電池 1 と同様の効果が発揮されていることがわかる。

【0086】

一方、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_d\text{O}_2$ において $d=0$ としたものに相当する $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を正極活物質として用いた比較電池 2 では高率放電性能が大きく劣るものとなっていることがわかる。

【0087】

次に、充放電終止電圧の違いによる効果の現れ方について考察する。非水電解質に本発明に係る常温熔融塩を用い、正極活物質に LiCoO_2 を用いた比較電池 3 においては、正極電位が 2.7V-4.2V 間で推移している (A) の充放電条件では高温保存後の自己放電率は 13% と比較的低いのに対し、正極電位が 3.0V-4.6V 間で推移している (B) の充放電条件では高温保存後の自己放電率が 49% と著しく増大している。このように、正極電位を 4.5V 以上で作動させると保存性能

に著しく低下している。一方、本発明電池 1 では、

(B) の充放電条件においても高温保存後の自己放電は 18% と低いレベルに抑えられている。高温保存後の電圧厚さ変化率についても同様の効果が観察されている。

【0088】

以上のことから、本発明によれば、高率放電性能に優れ、高い作動電位領域で用いても高温保存性能が良好な非水電解質電池を提供することができる。また、本発明による非水電解質電池は、不燃性の常温熔融塩を用いているので安全性にも優れる。

【0089】

【発明の効果】

本発明によれば、常温熔融塩を非水電解質に用いることで得られる高い安全性を確保しながらも、高率放電性能に優れた非水電解質電池を提供することができる。また、高作動電圧を有し保存性能に優れた非水電解質電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の非水電解質電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 11 正極合剤
- 12 正極集電体
- 2 負極
- 21 負極合剤
- 22 負極集電体
- 3 セパレータ
- 4 極群
- 5 金属樹脂複合フィルム

【図 1】

